

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日
Date of Application:

2002年 9月13日

出 願 番 号
Application Number:

特願2002-268751

[ST.10/C]:

[JP2002-268751]

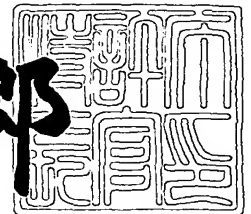
出 願 人
Applicant(s):

株式会社リコー

2003年 3月 7日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3013661



【書類名】 特許願

【整理番号】 0203695

【提出日】 平成14年 9月13日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B41M 5/26

【発明の名称】 感熱記録材料

【請求項の数】 9

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

 【氏名】 成瀬 充

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

 【氏名】 森田 充展

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

 【氏名】 早川 邦雄

【特許出願人】

 【識別番号】 000006747

 【氏名又は名称】 株式会社リコー

【代理人】

 【識別番号】 100116713

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 酒井 正己

【選任した代理人】

 【識別番号】 100094709

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 加々美 紀雄

【選任した代理人】

 【識別番号】 100078994



【弁理士】

【氏名又は名称】 小松 秀岳

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 165251

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0117044

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 感熱記録材料

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 支持体上にロイコ染料及び該ロイコ染料を加熱時発色せしめる顕色剤を主成分とする感熱発色層及び感熱発色層上に結着樹脂と架橋剤およびフィラーを含有する保護層を有する感熱記録材料において、保護層の結着樹脂がシラノール基を有する P V A であり、かつ架橋剤が乳酸ジルコニウム化合物である事を特徴とする感熱記録材料。

【請求項 2】 前記結着樹脂がエチレン単位を有しかつシラノール基を有するエチレン変成 P V A である事を特徴とする請求項 1 記載の感熱記録材料。

【請求項 3】 前記架橋剤の含有量が樹脂 1 に対し 0. 0 1 以上 0. 5 0 以下である事を特徴とする請求項 1 又は 2 記載の感熱記録材料。

【請求項 4】 前記感熱発色層にシラノール基を有する P V A を含有した事を特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の感熱記録材料。

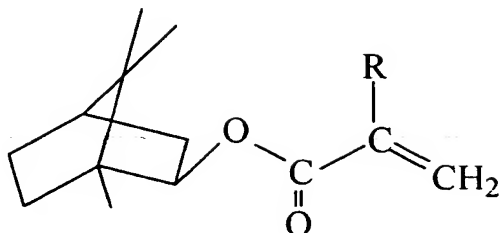
【請求項 5】 前記感熱発色層にエチレン単位を有しかつシラノール基を有するエチレン変成 P V A を含有した事を特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の感熱記録材料。

【請求項 6】 前記支持体裏面にシラノール基を有する P V A、架橋剤として乳酸ジルコニウム化合物を含有するバック層を有する事を特徴とする請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の感熱記録材料。

【請求項 7】 支持体と感熱発色層の間に、構成単位としてアクリロニトリル、メタクリルニトリル、下記一般式 I のモノマー単位を含有した共重合体の中空粒子を含有した中間層を設ける事を特徴とする請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の感熱記録材料。

【化 1】

一般式 I



R ; 水素又はメチル基

【請求項 8】 前記支持体裏面に粘着剤層を設けた請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載の感熱記録材料。

【請求項 9】 前記保護層の表面にアルコールを溶剤としたインキ層を設けた事を特徴とする請求項 1 ～ 8 のいずれかに記載の感熱記録材料。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は感熱記録材料に関し、更に詳しくは耐フレキシアルコールインク性に特に優れ、また耐水性にも優れ、はがれがなく、高温化においても黄変のない感熱記録材料に関するものである。

【 0 0 0 2】

【従来の技術】

情報の多様化やニーズの拡大に伴い、情報記録分野に於いて各種の記録材料が研究・開発され実用化されているが、なかでも感熱記録材料は（１）加熱プロセスのみによる簡易な画像の記録が可能なこと（２）必要な装置のメカニズムが簡単でコンパクト化が容易になり記録材料が取扱易く安価であることなどの利点を有するので情報処理分野（卓上計算機、コンピューター等のアウトプット）、医療計測用レコーダー分野、低、高速ファクシミリ分野、自動券売機分野、（乗車券、入場券等）、感熱複写機分野、POSシステムのラベル分野等多岐にわたり用いられている。

【 0 0 0 3 】

これらの記録材料としては、速やかに高濃度に発色し、発色した画像および地肌の堅牢性の高いものが要望されている。さらに近年ではラベル等記録画像の信頼性の重視される分野で多量に使用されるようになり、包装に使用される有機高分子材料に含まれる可塑剤や油脂類等に対して保存安定性の高いものが要望されている。

【 0 0 0 4 】

従来これらの欠点を改良するために感熱記録層上に保護層を設ける事等で改善を試みている。特に保護中に使用する樹脂としてポリビニルアルコール、変成ポリビニルアルコール、またこれらのポリビニルアルコールと耐水化剤を併用し保護層として使用する事が提案されている。

【 0 0 0 5 】

又近年の動向として食用 P O S ラベルから 流通・チケット産業用途の需要が大きくなりつつあり、感熱記録材料においては塩ビラップに含まれる可塑剤に対する耐性よりむしろ、印刷加工に対する耐性・高速印字対応性(高感度化)の品質特性が求められている。

【 0 0 0 6 】

以上品質項目に対応するため、染料・顔色剤の検討・中間層の活用は勿論保護層の薄膜化(1 μ ~ 2 μ 程度)が必要となってくる。特に保護層の薄膜化に関しては一層の耐フレキシアルコールインク性が必要となってきている。

【 0 0 0 7 】

保護層に使用される P V A の耐水化方法としては特開昭 6 1 - 9 5 9 7 8 号公報や特開平 1 1 - 3 0 2 3 3 1 号公報に酸塩化ジルコニウム、硫酸ジルコニウム、硝酸ジルコニウム、炭酸ジルコニウム、ステアリン酸ジルコニウム、オクチル酸ジルコニウム、珪酸ジルコニウム化合物を使用する事が提案されているが、ほとんどのものが耐水性不十分であり、又シラノール変成 P V A と炭酸ジルコニウムアンモニウムの様に耐水性を示すものも存在するが、耐フレキシアルコールインク性においては不十分であった。又特開 2 0 0 1 - 1 3 8 6 3 7 号公報には有機チタン化合物が提案されているが、耐水性は示すが、耐フレキシアルコールイ

ンク性においては不十分であり、高湿環境下において感熱記録材料が黄変するという問題点があった。

【 0 0 0 8 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、前記欠点を改善した、すなわち耐フレキシアルコールインク性に特に優れ、耐水性に優れ、高湿下においても黄変のない感熱記録材料感熱記録材料を提供する事にある。

【 0 0 0 9 】

【問題を解決するための手段】

本発明は、以下の（１）～（９）に関する。

（１）支持体上にロイコ染料及び該ロイコ染料を加熱時発色せしめる顕色剤を主成分とする感熱発色層及び感熱発色層上に結着樹脂と架橋剤およびフィラーを含有する保護層を有する感熱記録材料において、保護層の結着樹脂がシラノール基を有するＰＶＡであり、かつ架橋剤が乳酸ジルコニウム化合物である事を特徴とする感熱記録材料。

【 0 0 1 0 】

（２）前記結着樹脂がエチレン単位を有しかつシラノール基を有するエチレン変成ＰＶＡである事を特徴とする前記（１）記載の感熱記録材料。

（３）前記架橋剤の含有量が樹脂１に対し０．０１以上０．５０以下である事を特徴とする前記（１）又は（２）記載の感熱記録材料。

（４）前記感熱発色層にシラノール基を有するＰＶＡを含有した事を特徴とする前記（１）～（３）のいずれかに記載の感熱記録材料。

（５）前記感熱発色層にエチレン単位を有しかつシラノール基を有するエチレン変成ＰＶＡを含有した事を特徴とする前記（１）～（４）のいずれかに記載の感熱記録材料。

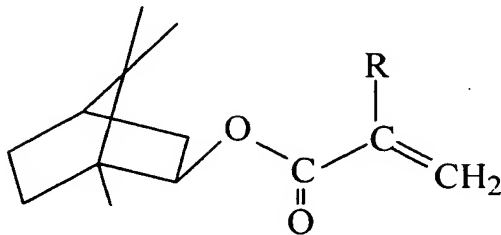
（６）前記支持体裏面にシラノール基を有するＰＶＡ、架橋剤として乳酸ジルコニウム化合物を含有するバック層を有する事を特徴とする前記（１）～（５）のいずれかに記載の感熱記録材料。

【 0 0 1 1 】

(7) 支持体と感熱発色層の間に、構成単位としてアクリロニトリル、メタクリルニトリル、下記一般式 I のモノマー単位を含有した共重合体の中空粒子を含有した中間層を設ける事を特徴とする前記 (1) ~ (6) のいずれかに記載の感熱記録材料。

【化 2】

一般式 I



R ; 水素又はメチル基

【 0 0 1 2 】

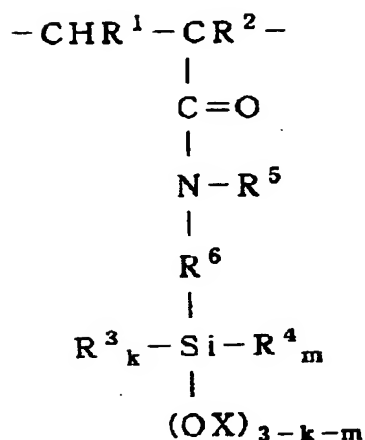
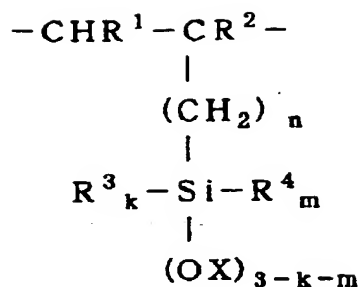
(8) 前記支持体裏面に粘着剤層を設けた前記 (1) ~ (7) のいずれかに記載の感熱記録材料。

(9) 前記保護層の表面にアルコールを溶剤としたインキ層を設けた事を特徴とする前記 (1) ~ (8) のいずれかに記載の感熱記録材料。

【 0 0 1 3 】

本発明に使用されるシラノール基を含有する P V A は、その構造単位中に、下記式で示されるシラノール基を有する P V A で、具体的には

【化3】



で示される構造単位を有するPVAである。

(上記式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^5 は水素原子または炭素数8以下の炭化水素を表わし、 R^4 は炭素数1～40のアルコキシル基又はアシロキシル基を表わし、 R^6 は炭素数5以下のアルキレン基または連鎖炭素原子が酸素もしくは窒素で中断された2価の有機残基を表わし、 n は0～4の整数を表わし、 k は0～2の整数及び m は0～3の整数であって $k+m$ は2以下であることを示し、 X は水素原子をあらわす。)

上記変成PVAはすでに上市されており、容易に入手できる。

【0014】

本発明に使用するシラノール基を有するPVAは、そのシラノール基の含有量が0.01～0.5モル%のものが好ましい。

また、シラノール基を有するエチレン変成PVAは、上記シラノール基を有するPVAにおいてエチレン単位を有するPVAであり、エチレン単位の含有量は

1～20mol%のものが好ましい。又これらPVAの重合度は300～3000で、500～2200の範囲がとくに好ましい。また鹼化度は80%以上が好ましい。

【0015】

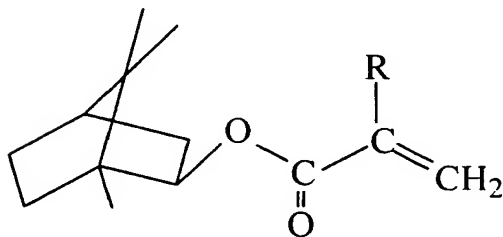
本発明に使用される架橋剤は、乳酸ジルコニウム化合物が使用されるが、特に好ましいものとして、ジルコニウムラクテート及びそのアンモニウム塩があげられる。

【0016】

本発明の感熱記録材料においては、支持体と感熱発色層の間に中間層として中空粒子をフィラーとして含有した断熱層を設けることが好ましい。使用される中空フィラーは、樹脂フィラーが好ましく、本発明の中空樹脂粒子はシェル材料としてアクリロニトリル、メタクリルニトリル、下記一般式のモノマー

【化4】

一般式I



R ; 水素又はメチル基

を必須主成分のモノマー単位として含み、(特に一般式Iのモノマーを含む事でより中空粒子の粒径分布をシャープにする事が出来る。)また、重合可能な他のモノマーを必要に応じ副成分モノマーとして適宜選択して作成出来る。

【0017】

この重合可能なモノマーとしては、たとえば、メタクリル酸またはその塩、ジシクロペンテニルアクリレート、アクリル酸エステル、メタアクリルニトリル、エチレン、プロピレン、酢酸ビニール、アクリルアミド・スチレン・塩化ビニル・塩化ビニリデン・メチルメタクリレート等が挙げられる。

【 0 0 1 8 】

更に、シェルポリマーに架橋構造を形成させる為に、重合性二重結合を2個以上有する単量体を全構成モノマーの0.01～3重量%含有させる事が好ましい。

重合性二重結合を2個以上有する単量体としては、ジビニルベンゼン、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパン、トリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、トリアクリル、ホルマール、桂皮酸ビニル、クロトン酸ビニル、マレイン酸ビニル、ジシクロペンテニルアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、1,3-ブチレングリコールジメタアクリレート、1,6-ヘキサグリコールジメタアクリレート、ネオペンチルグリコールジメタアクリレート、ジプロピレングリコールジメタアクリレート、ポリプロピレングリコールジメタアクリレート、2,2'-ビス(4-メタクリロキシジエトキシフェニル)プロパン、2,2'-ビス(4-アクリルオキシジエトキシフェニル)プロパン、トリメチロールプロパントリアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、フタル酸ジアリール、等一般の架橋性モノマーを用いる事ができる。

特に好ましい好ましいのはエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリアクリルホルマールである。

【 0 0 1 9 】

中空粒子の製造方法は種々提案されているが、本発明の中空粒子はポリマーの芯物質として揮発性物質を内包させ、外層は熱可塑性ポリマーとして、揮発発泡させる方法が好ましい。

本発明中空粒子の中空率は中空粒子に占める空隙の体積の百分率(%)で表される。

中空粒子は断熱材として作用すると共に弾力性を有する事からサーマルヘッドからの熱エネルギーを効率良く活用し発色感度向上をもたらす。中空率は60%以上であり、好ましくは80～95%の範囲の中空粒子が使用される。中空率は60%以下では上記の効果が少なく、95%以上の中空率のものでは膜厚が薄く

なるため強度が劣る。

中空粒子の粒子径は感熱記録材料の表面の均一性を保つうえで $10\ \mu\text{m}$ 以下のものが好ましい、 $10\ \mu\text{m}$ 以上の粒子が存在すると、この上に塗布する感熱記録層に欠陥（塗布されない部分）が生じ、白ぬけが発生しやすい。

【 0 0 2 0 】

次に、本発明の特徴を説明する。本発明の特徴は、感熱記録材料の表面及び裏面をフレキシアルコールインクで印刷した際に、溶剤でアルコールが感熱発色層まで含浸し、発色をひきおこしてしまう問題を解決できた点にある。

【 0 0 2 1 】

特に最近の動向としては、食用 P O S ラベルから流通・チケット産業用途の需要が大きくなりつつあり、感熱記録材料においては塩ビラップに含まれる可塑剤に対する耐性よりむしろ、印刷加工に対する耐性・高速印字対応性(高感度化)の品質特性が求められている。

以上品質項目に対応するため、染料・顔色剤の検討・中間層の活用は勿論保護層の薄膜化（ $1\ \mu\sim 2\ \mu$ 程度）が必要となってくる。特に保護層の薄膜化に関しては一層の耐フレキシアルコールインク性が必要となってきた。

【 0 0 2 2 】

本発明者らは、特に耐フレキシアルコールインクを改善しようと架橋剤を探索してきたのではなく、シラノール基変成 P V A と金属塩が耐水性に優れる事、架橋剤としてグリオキザールや、エピクロルヒドリン系架橋剤と比べ、毒性が低いことに注目し、より耐水性が強い架橋剤はないか、特にジルコニウム化合物を中心に検討してきたところ、シラノール変成 P V A に乳酸ジルコニウム塩を使用した場合のみ耐水性が強いだけでなく、耐フレキシアルコール性に優れる事を発見した。

【 0 0 2 3 】

従来検討されてきたジルコニウム塩も検討したが炭酸ジルコニウムアンモニウム等耐水性の優れる物は存在したが、耐フレキシアルコール性に優れるものはなく、原因については不明である。

【 0 0 2 4 】

これは推量の域に過ぎないが、本発明者らは、以下の様に考えている。

乳酸ジルコニウムは水に溶解しアルコールに対し溶解し難い特性をもつ、水に溶解する特性は塗工液でより樹脂内に浸透し、乾燥時、樹脂の官能基に近い位置に存在でき官能基とより強靱な結合が可能である。アルコールに対し溶解し難い特性は、アルコールが浸入してきても架橋構造は不溶の為変化する事なく樹脂が膨潤する事もなく又アルコールの浸透をおさえる事ができるのではないかと考えている。一方炭酸ジルコニウムアンモニウム等は水には溶解し強靱な架橋構造をとるが、アルコールに対し一部溶解し架橋構造がくずれアルコールに対する膨潤・浸透が発生するのではないかと考えている。

【 0 0 2 5 】

又ジルコニウム化合物は一般に P V A の - O H 基と架橋構造をとるといわれているが、実際 - O H 基が最も多い完全ケン化 P V A を使用してもその耐水性は不充分であり、実際はシラノール基がジルコニウム塩と強靱な架橋構造を有するようである。

【 0 0 2 6 】

又シラノール基を有する P V A でその構成構造にエチレン単位を有する P V A は、分子の構造間の水分子への浸入が困難になりより耐水性の面で優れる。樹脂に対する本発明の架橋剤の添加量は樹脂の官能基の変成量・種類によって異なるが、樹脂に 1 に対し 0. 0 1 ~ 1 の比率がよく特に 0. 0 1 ~ 0. 5 が望ましい。0. 0 1 未満では十分な耐水性がえられないばかりか、耐フレキシアルコールインキ性の低下が見られる。0. 5 を越えると架橋構造に関与しない化合物が異物となり樹脂の成膜性を低下させるために耐フレキシアルコールインキ性の低下が見られる。

【 0 0 2 7 】

又本発明は、特定の P V A を感熱発色層に含有させる事で保護層から含浸した架橋剤により、感熱発色層の耐水性が向上し、感熱記録材料の耐水性が向上するだけでなく、アルコールに強い樹脂に染料・顔色剤が覆われる為か耐フレキシアルコール性の向上が見られる。

【 0 0 2 8 】

又本発明は、特定の P V A、及び特定の架橋剤を使用したバックコート層を設けることで支持体裏面に対しフレキシアルコールインクで印刷しても地肌の発色を妨げることが可能である。又バックコート層がなくとも本願の中間層を設ける事で支持体裏面からの耐フレキシアルコールインク性を向上できるとともに、感度を向上できる。バックコート層の厚みは特に限定されないが、約 0.5 μ から 5 μ が好ましく特に 1 μ から 2.5 μ が好ましい。

【 0 0 2 9 】

本発明に使用される保護層・バック層・感熱発色層に含有するフィラーは、従来使用されるものが使用でき、例を上げると炭酸カルシウム、酸化亜鉛、酸化アルミニウム、二酸化チタン、シリカ、水酸化アルミニウム、硫酸バリウム、タルク、カオリン、アルミナ、クレー等の無機顔料又は公知の有機顔料が上げられるが特に限定されない。

【 0 0 3 0 】

本発明の架橋剤には、その機能を損ねない範囲で、例えばグリオキザール、メラミン、アジリジン化合物、ポリアミドエピクロロヒドリン樹脂、炭酸ジルコニウムアンモン、エチレンジアミン、等の公知の架橋剤を組み合わせ使用しても良い。

【 0 0 3 1 】

本発明の感熱発色層において用いるロイコ染料は単独又は 2 種以上混合して適用されるが、このようなロイコ染料としては、この種の感熱材料に適用されているものが任意に適用され、例えば、トリフェニルメタン系、フルオラン系、フェノチアジン系、オーラミン系、スピロピラン系、インドリノフタリド系等の染料のロイコ化合物が好ましく用いられる。このようなロイコ染料の具体例としては、例えば、以下に示すようなものが挙げられる。

【 0 0 3 2 】

3, 3-ビス (p-ジメチルアミノフェニル) -フタリド、3, 3-ビス (p-ジメチルアミノフェニル) -6-ジメチルアミノフタリド (別名クリスタルバイオレットラクトン)、3, 3-ビス (p-ジメチルアミノフェニル) -6-ジエチルアミノフタリド、3, 3-ビス (p-ジメチルアミノフェニル) -6-クロ

ルフタリド、3, 3-ビス (p-ジブチルアミノフェニル) フタリド、3-シクロヘキシルアミノ-6-クロロフルオラン、3-ジメチルアミノ-5, 7-ジメチルフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-クロロフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-メチルフルオラン、3-ジエチルアミノ-7, 8-ベンズフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-クロロフルオラン、3-(N-p-トリル-N-エチルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ピロリジノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、2-{N-(3'-トリフルオルメチルフェニル)アミノ}-6-ジエチルアミノフルオラン、2-{3, 6-ビス(ジエチルアミノ)-9-(o-クロルアニリノ)キサンチル安息香酸ラクタム}、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-(m-トリクロロメチルアニリノ)フルオラン、3-ジエチルアミノ-7-(o-クロルアニリノ)フルオラン、3-ジ-n-ブチルアミノ-7-(o-クロルアニリノ)フルオラン、3-N-メチル-N, n-アミルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-N-メチル-N-シクロヘキシルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N, N-ジエチルアミノ)-5-メチル-7-(N, N-ジベンジルアミノ)フルオラン、ベンゾイルロイコメチレンブルー、6'-クロロ-8'-メトキシ-ベンゾインドリノースピロピラン、6'-ブromo-3'-メトキシ-ベンゾインドリノースピロピラン、3-(2'-ヒドロキシ-4'-ジメチルアミノフェニル)-3-(2'-メトキシ-5'-クロルフェニル)フタリド、3-(2'-ヒドロキシ-4'-ジメチルアミノフェニル)-3-(2'-メトキシ-5'-ニトロフェニル)フタリド、3-(2'-ヒドロキシ-4'-ジエチルアミノフェニル)-3-(2'-メトキシ-5'-メチルフェニル)フタリド、3-(2'-メトキシ-4'-ジメチルアミノフェニル)-3-(2'-ヒドロキシ-4'-クロル-5'-メチルフェニル)フタリド、3-(N-エチル-N-テトラヒドロフルフリル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-N-エチル-N-(2-エトキシプロピル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-N-メチル-N-イソブチル-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-モルホリノ-7-(N-プロピル-トリフルオロメチルアニリノ)フルオラン、3-ピロリジノ-7-ト

リフルオロメチルアニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-5-クロロ-7-
 (N-ベンジル-トリフルオロメチルアニリノ)フルオラン、3-ピロリジノ-
 7-(ジ-p-クロルフェニル)メチルアミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-
 5-クロル-7-(α -フェニルエチルアミノ)フルオラン、3-(N-エチル-
 p-トルイジノ)-7-(α -フェニルエチルアミノ)フルオラン、3-ジエ
 チルアミノ-7-(o-メトキシカルボニルフェニルアミノ)フルオラン、3-
 ジエチルアミノ-5-メチル-7-(α -フェニルエチルアミノ)フルオラン、
 3-ジエチルアミノ-7-ピペリジノフルオラン、2-クロロ-3-(N-メチ
 ルトルイジノ)-7-(p-n-ブチルアニリノ)フルオラン、3-ジ-n-ブ
 チルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3, 6-ビス(ジメチルア
 ミノ)フルオレンスピロ(9, 3')-6'-ジメチルアミノフタリド、3-(N
 -ベンジル-N-シクロヘキシルアミノ)-5, 6-ベンゾ-7- α -ナフチル
 アミノ-4'-ブromoフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-クロル-7-アニ
 リノフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-メシチジノ-4', 5'
 -ベンゾフルオラン、3-N-メチル-N-イソプロピル-6-メチル-7-ア
 ニリノフルオラン、3-N-エチル-N-イソアミル-6-メチル-7-アニリ
 ノフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-(2', 4'-ジメチルア
 ニリノ)フルオラン。3-モルホリノ-7-(N-プロピル-トリフルオロメチ
 ルアニリノ)フルオラン、3-ピロリジノ-7-トリフルオロメチルアニリノフ
 ルオラン、3-ジエチルアミノ-5-クロロ-7-(N-ベンジル-トリフルオ
 ロメチルアニリノ)フルオラン、3-ピロリジノ-7-(ジ-p-クロルフェニ
 ル)メチルアミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-5-クロル-(α -フェニ
 ルエチルアミノ)フルオラン、3-(N-エチル-p-トルイジノ)-7-(
 α -フェニルエチルアミノ)フルオラン、3-ジエチルアミノ-7-(o-メト
 キシカルボニルフェニルアミノ)フルオラン、3-ジエチルアミノ-5-メチル
 -7-(α -フェニルエチルアミノ)フルオラン、3-ジエチルアミノ-7-ピ
 ペリジノフルオラン、2-クロロ-3-(N-メチルトルイジノ)-7-(p-
 N-ブチルアニリノ)フルオラン 3, 6-ビス(ジメチルアミノ)フルオレンス
 ピロ(9, 3')-6'-ジメチルアミノフタリド、3-(N-ベンジル-N-

シクロヘキシルアミノ) - 5, 6-ベンゾ-7- α -ナフチルアミノ-4'-ブ
 ロモフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-クロル-7-アニリノフルオラン、
 3-N-エチル-N-(2-エトキシプロピル)アミノ-6-メチル-7-ア
 ニリノフルオラン、3-N-エチル-N-テトラヒドロフルフリルアミノ-6-
 メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-メシ
 チジノ-4', 5'-ベンゾフルオラン、3-p-ジメチルアミノフェニル)-
 3-{1, 1-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)エチレン-2-イル}フタ
 リド、3-(p-ジメチルアミノフェニル)-3-{1, 1-ビス(p-ジメチ
 ルアミノフェニル)エチレン-2-イル}-6-ジメチルアミノフタリド、3-
 (p-ジメチルアミノフェニル)-3-(1-p-ジメチルアミノフェニル-1
 -フェニルエチレン-2-イル)フタリド、3-(p-ジメチルアミノフェニル
)-3-(1-p-ジメチルアミノフェニル-1-p-クロロフェニルエチレン
 -2-イル)-6-ジメチルアミノフタリド、3-(4'-ジメチルアミノ-2
 '-メトキシ)-3-(1"-p-ジメチルアミノフェニル-1"-p-クロロ
 フェニル-1", 3"-ブタジエン-4"-イル)ベンゾフタリド、3-(4'
 -ジメチルアミノ-2'-ベンジルオキシ)-3-(1"-p-ジメチルアミノ
 フェニル-1"-フェニル-1", 3"-ブタジエン-4"-イル)ベンゾフタリ
 ド3-ジメチルアミノ-6-ジメチルアミノフルオレン-9-スピロ-3'-
 (6'-ジメチルアミノ)フタリド、3, 3-ビス{2-(p-ジメチルアミノ
 フェニル)-2-p-メトキシフェニル}エチニル}-4, 5, 6, 7-テトラ
 クロロフタリド、3-ビス{1, 1-ビス(4-ピロリジノフェニル)エチレン
 -2-イル}-5, 6-ジクロロ-4, 7-ジブromoフタリド、ビス(p-ジメ
 チルアミノスチリル)-1-ナフタレンスルホニルメタン、ビス(p-ジメチル
 アミノスチリル)-1-p-トリルスルホニルメタン等。

【0033】

また、本発明の感熱発色層で用いる顕色剤としては、前記ロイコ染料を接触時
 発色させる電子受容性の種々の化合物、又は酸化剤等が適用される。このような
 ものは従来公知であり、その具体例としては以下に示すようなものが挙げられる
 がこれらに限られるわけではない。

【 0 0 3 4 】

4, 4' - イソプロピリデンビスフェノール、4, 4' - イソプロピリデンビス (o - メチルフェノール)、4, 4' - セカンダリーブチリデンビスフェノール、4, 4' - イソプロピリデンビス (2 - ターシャリーブチルフェノール)、p - ニトロ安息香酸亜鉛、1, 3, 5 - トリス (4 - ターシャリーブチル - 3 - ヒドロキシ - 2, 6 - ジメチルベンジル) イソシアヌル酸、2, 2 - (3, 4' - ジヒドロキシジフェニル) プロパン、ビス (4 - ヒドロキシ - 3 - メチルフェニル) スルフィド、4 - { β - (p - メトキシフェノキシ) エトキシ} サリチル酸、1, 7 - ビス (4 - ヒドロキシフェニルチオ) - 3, 5 - ジオキサヘプタン、1, 5 - ビス (4 - ヒドロキシフェニルチオ) - 5 - オキサペンタン、フタル酸モノベンジルエステルモノカルシウム塩、4, 4' - シクロヘキシリデンジフェノール、4, 4' - イソプロピリデンビス (2 - クロロフェノール)、2, 2' - メチレンビス (4 - メチル - 6 - ターシャリーブチルフェノール)、4, 4' - ブチリデンビス (6 - ターシャリーブチル - 2 - メチル) フェノール、1, 1, 3 - トリス (2 - メチル - 4 - ヒドロキシ - 5 - ターシャリーブチルフェニル) ブタン、1, 1, 3 - トリス (2 - メチル - 4 - ヒドロキシ - 5 - シクロヘキシルフェニル) ブタン、4, 4' - チオビス (6 - ターシャリーブチル - 2 - メチル) フェノール、4, 4' - ジフェノールスルホン、4 - イソプロポキシ - 4' - ヒドロキシジフェニルスルホン、4 - ベンジロキシ - 4' - ヒドロキシジフェニルスルホン、4, 4' - ジフェノールスルホキシド、p - ヒドロキシ安息香酸イソプロピル、p - ヒドロキシ安息香酸ベンジル、プロトカテキユ酸ベンジル、没食子酸ステアリル、没食子酸ラウリル、没食子酸オクチル、1, 3 - ビス (4 - ヒドロキシフェニルチオ) - プロパン、N, N' - ジフェニルチオ尿素、N, N' - ジ (m - クロロフェニル) チオ尿素、サリチルアニリド、ビス - (4 - ヒドロキシフェニル) 酢酸メチルエステル、ビス - (4 - ヒドロキシフェニル) 酢酸ベンジルエステル、1, 3 - ビス (4 - ヒドロキシクミル) ベンゼン、1, 4 - ビス (4 - ヒドロキシクミル) ベンゼン、2, 4' - ジフェノールスルホン、2, 2' - ジアリル - 4, 4' - ジフェノールスルホン、3, 4 - ジヒドロキシフェニル - 4' - メチルジフェニルスルホン、1 - アセチルオキシ - 2 - ナフトエ酸

亜鉛、2-アセチルオキシ-1-ナフトエ酸亜鉛、2-アセチルオキシ-3-ナフトエ酸亜鉛、 α , α -ビス(4-ヒドロキシフェニル)- α -メチルトルエン、チオシアン酸亜鉛のアンチピリン錯体、テトラブロモビスフェノールA、テトラブロモビスフェノールS、4, 4'-チオビス(2-メチルフェノール)、4, 4'-チオビス(2-クロロフェノール)等。

【0035】

本発明の感熱記録材料において、顕色剤は発色剤1部に対して1~20部、好ましくは2~10部である。顕色剤は単独若しくは二種以上混合して適用することができ、発色剤についても同様に単独若しくは二種以上混合して適用することができる。本発明の感熱記録材料を製造するために、ロイコ染料及び顕色剤を支持体上に結合支持させる場合、反応性カルボニル基含むポリビニルアルコールを用いる事が好ましく慣用の種々の結合剤を適宜用いることや併用して用いる事ができ、その具体例としては、例えば、以下のものが挙げられる。

【0036】

ポリビニルアルコール、澱粉及びその誘導体、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、エチルセルロース等のセルロース誘導体、ポリアクリル酸ソーダ、ポリビニルピロリドン、アクリルアミド/アクリル酸エステル共重合体、アクリルアミド/アクリル酸エステル/メタクリル酸三元共重合体、スチレン/無水マレイン酸共重合体アルカリ塩、イソブチレン/無水マレイン酸共重合体アルカリ塩、ポリアクリルアミド、アルギン酸ソーダ、ゼラチン、カゼイン等の水溶性高分子の他、ポリ酢酸ビニル、ポリウレタン、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸エステル、塩化ビニル/酢酸ビニル共重合体、ポリブチルメタクリレート、エチレン/酢酸ビニル共重合体等のエマルジョンやスチレン/ブタジエン共重合体、スチレン/ブタジエン/アクリル系共重合体等のラテックス等。

【0037】

また、本発明においては、感度向上剤として種々の熱可融性物質を使用することができ、その具体例としては以下に示すものが挙げられるが、これに限られるわけでない。

【 0 0 3 8 】

ステアリン酸、ベヘン酸等の脂肪酸類、ステアリン酸アミド、パルチミン酸アミド等の脂肪酸アミド類、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸カルシウム、パルチミン酸亜鉛、ベヘン酸亜鉛等の脂肪酸金属塩類、p-ベンジルビフェニル、ターフェニル、トリフェニルメタン、p-ベンジルオキシ安息香酸ベンジル、 β -ベンジルオキシナフタレン、 β -ナフトエ酸フェニル、1-ヒドロキシ-2-ナフト酸フェニル、1-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸メチル、ジフェニルカーボネート、グレヤコールカーボネート、テレフタル酸ジベンシル、テレフタル酸ジメチル、1,4-ジメトキシナフタレン、1,4-ジエトキシナフタレン、1,4-ジベンジロキシナフタレン、1,2-ジフェノキシエタン、1,2-ビス(3-メチルフェノキシ)エタン、1,2-ビス(4-メチルフェノキシ)エタン、1,4-ジフェノキシ-2-ブテン、1,2-ビス(4-メトキシフェニルチオ)エタン、ジベンゾイルメタン、1,4-ジフェニルチオブタン、1,4-ジフェニルチオ-2-ブテン、1,3-ビス(2-ビニルオキシエトキシ)ベンゼン、1,4-ビス(2-ビニルオキシエトキシ)ベンゼン、p-(2-ビニルオキシエトキシ)ビフェル、p-アリアルオキシプフェニル、p-プロパギルオキシビフェニル、ジベンゾイルオキシメタン、ジベンゾイルオキシプロパン、ジベンジルジスルフィド、1,1-ジフェニルエタノール、1,1-ジフェニルプロパノール、p-ベンジルオキシベンジルアルコール、1,3-フェノキシ-2-プロパノール、N-オクタデシルカルバモイル-p-メトキシカルボニルベンゼン、N-オクタデシルカルバモイルベンゼン、1,2-ビス(4-メトキシフェノキシ)プロパン、1,5-ビス(4-メトキシフェノキシ)-3-オキサペンタン、シュウ酸ジベンジル、シュウ酸ビス(4-メチルベンジル)、シュウ酸ビス(4-クロロベンジル)等。

【 0 0 3 9 】

感熱発色層は発色剤、顕色剤、結合剤等とともに水中に均一に分散若しくは溶解し、これを支持体上に塗布、乾燥して作製するが、塗工方式は特に限定されない。感熱発色層は発色剤、顕色剤、結合剤等とともに水中に均一に分散若しくは溶解発色層塗布液の分散粒径は5 μ m以下が好ましく、1 μ m以下がより好まし

い。発色層の膜厚は発色層の組成や感熱記録材料の用途にもよるが、 $1 \sim 50 \mu\text{m}$ 程度、好ましくは $3 \sim 20 \mu\text{m}$ 程度である。また、発色層塗布液には必要に応じて塗工性の向上あるいは記録特性の向上を目的に、通常の感熱記録記録体に用いられている種々の添加剤を加えることもできる。また本発明の感熱記録材料は、その基材裏面にも保護層を設けてもよい。該保護層の結着剤樹脂としては、前記感熱発色層上にもうける保護層の結着樹脂と同様に、反応性カルボニル基含むポリビニルアルコールを使用する事が好ましい。さらに裏面の保護層中には、ブロッキング性、塗工時の乾燥性向上のために顔料、滑剤、架橋剤等を配合させる事ができる。

【 0 0 4 0 】

本発明における支持体として酸性紙、中性紙のいずれも用いることができる。また、上記中性紙支持体及び中性紙からなる剥離紙に関しては、カルシウム量の少ないものが好ましい。この様にカルシウム量が少ない中性紙及び中性紙からなる剥離紙は、抄造に用いる古紙の割合を少なくすることによって得られる。また、通常中性紙の抄造には内添として炭酸カルシウムが用いられ、サイズ剤としてアルキルケテンダイマー又は無水アルケニルコハク酸などが用いられているのに対し、内添剤をタルクやクレーに代え、中性ロジンサイズ剤と組み合わせることによって得られる。

【 0 0 4 1 】

本発明の感熱記録材料の層構成としては、支持体上に感熱発色層、感熱発色層上に保護層、支持体裏面に保護層を設けたものであるが、各層は直接形成する必要はなく、支持体と感熱発色層間、感熱発色層と保護層間、また支持体と裏面保護層間に中間の層を形成してもよい。特に支持体と感熱発色層間に断熱層を形成する事が好ましくこの断熱層は中空率が80%以上の中空樹脂粒子をフィラーとして用いることが好ましい。さらに前記各層は、単層であっても複数層であってもよい。

【 0 0 4 2 】

本発明の感熱記録材料の記録方法は、使用目的によって熱ペン、サーマルヘッド、レーザー加熱等特に限定されない。

【 0 0 4 3 】

【実施例】

次に、本発明を実施例により更に詳細に説明する。なお、以下に示す部及び％はいずれも重量基準である。

【 0 0 4 4 】

実施例 - 1

(1) 染料分散液の調製(A液)

3-ジブチルアミノ-6-メチル-N-7-アニリノフルオラン20部、ポリビニルアルコールの10%水溶液20部、水60部からなる組成物をサンドミルで平均粒子径が0.5 μ mになるまで分散した。

(2) B液の調製

4-イソプロポキシ-4'-ヒドロキシジフェニルスルホン20部、ジ-(p-メチルベンジル)オキサラート10部、炭酸カルシウム10部、ポリビニルアルコールの10%水溶液30部、水30部からなる組成物をボールミルで平均粒子径が0.5 μ mになるまで分散した。

(3) 感熱発色層塗工液の調製

A液20部、B液60部、カルボキシ基変成PVA(クラレ社製KL318、固形分;10%)30部、ジオクチルスルホコハク酸水溶液(固形分;5%)1部からなる組成物を混合して感熱発色層塗工液を調製した。

(4) 保護層塗工液の調整

水酸化アルミニウム分散液(固形分;50%)40部、ステアリン酸亜鉛分散液(固形分;30%)6部、ジオクチルスルホコハク酸水溶液(固形分;5%)1部、シラノール基を含むポリビニルアルコール10%水溶液(クラレ社製R1130)200部、ジルコニウムアンモニウムラクトート(松本製薬社工業製Z-1185)(架橋剤)水溶液(固形分;10%に調整)20部、水43部からなる組成物を混合して保護層塗工液を調製した。

(5) 感熱記録材料の作成

支持体(坪量約60 g/m²の上質紙)上に染料乾燥付着重量が約0.6 g/m²になるように感熱発色層塗工液を塗布乾燥し、感熱発色層を形成する。更に

感熱発色層上に乾燥付着重量が約 1.6 g/m^2 になるように保護層塗工液を塗布乾燥して保護層を設ける。その後カレンダーにて表面を平滑にし、 40°C 環境下 24 H キュア期間を設けて感熱記録材料を作成した。

【0045】

実施例－2

実施例－1 の保護層塗工液に用いた、シラノール基を含むポリビニルアルコール 10 % 水溶液（クラレ社製 R 1 1 3 0）の代わりにシラノール基変成エチレン変成 PVA（クラレ社製 R S 4 3）を使用した以外は実施例－1 と同様にして感熱記録材料を得た。

【0046】

実施例－3

実施例－1 の保護層塗工液に用いた、ジルコニウムアンモニウムラクテート（松本製薬社工業製 Z－1 1 8 5）（架橋剤）水溶液（固形分；10 % に調整）20 部を、120 部に変更した以外は実施例－1 と同様にして感熱記録材料を得た。

【0047】

実施例－4

実施例－1 の保護層塗工液に用いた、ジルコニウムアンモニウムラクテート（松本製薬社工業製 Z－1 1 8 5）（架橋剤）水溶液（固形分；10 % に調整）20 部を、100 部に変更した以外は実施例－1 と同様にして感熱記録材料を得た。

【0048】

実施例－5

実施例－1 の保護層塗工液に用いた、ジルコニウムアンモニウムラクテート（松本製薬社工業製 Z－1 1 8 5）（架橋剤）水溶液（固形分；10 % に調整）20 部を 2 部に変更した以外は実施例－1 と同様にして感熱記録材料を得た。

【0049】

実施例－6

実施例－1 の保護層塗工液に用いた、ジルコニウムアンモニウムラクテート（

松本製薬社工業製 Z-1185) (架橋剤) 水溶液 (固形分 ; 10% に調整) 20 部を 1 部に変更した以外は実施例-1 と同様にして感熱記録材料を得た。

【0050】

実施例-7

実施例-1 の感熱層塗工液に用いたカルボキシ基変性 PVA (固形分 ; 10%) をシラノール基を含むポリビニルアルコール 10% 水溶液 (クラレ社製 R1130) に変更した以外は実施例-1 と同様にして感熱記録材料を得た。

【0051】

実施例-8

実施例-1 の感熱層塗工液に用いたカルボキシ基変性 PVA (固形分 ; 10%) をシラノール基変性エチレン変性 PVA (クラレ社製 RS43) に変更した以外は実施例-1 と同様にして感熱記録材料を得た。

【0052】

実施例-9

<バック層塗工液の調整>

水酸化アルミニウム分散液 (固形分 ; 50%) 40 部、ジオクチルスルホコハク酸水溶液 (固形分 ; 5%) 1 部、シラノール基を含むポリビニルアルコール 10% 水溶液 (クラレ社製 R1130) 10% 水溶液 200 部、ジルコニウムアンモニウムラクトート (松本製薬社工業製 Z-1185) (架橋剤) 水溶液 (固形分 ; 10% に調整) 20 部、水 43 部からなる組成物を混合してバック層用塗工液を調整した。

【0053】

<感熱記録材料の作成>

実施例-1 と同様に感熱発色層、保護層を設けた後、支持体裏面に、バック層用塗工液塗布乾燥してバック層を設ける。その後カレンダーにて表面を平滑にし、40℃ 環境下 24 H キュア期間を設けた感熱記録材料を作成した。

【0054】

実施例-10

実施例-9 のバック層塗工液に用いた、シラノール基を含むポリビニルアルコ

ール 1 0 % 水溶液（クラレ社製 R 1 1 3 0）をシラノール基変成エチレン変成 P V A（クラレ社製 R S 4 3）に変更した以外は実施例－ 9 と同様にして感熱記録材料を得た。

【 0 0 5 5 】

実施例－ 1 1

＜中間層（断熱層）形成液の調整＞

中空樹脂粒子：

| | |
|---|-----------|
| アクリロニトリル／メタクリロニトリル／イソボニルアクリレート共重合体 | |
| 中空率 9 0 %、中心粒径 3 μ 、最大粒径 9 μ 、固形分 3 0 % | 3 0 . 0 部 |
| スチレン／ブタジエン共重合ラテックス（固形分濃度 4 7 %） | 1 5 . 0 部 |
| 水 | 5 5 部 |

上記混合物を攪拌分散して、中間層（断熱層）形成液を調製した。

【 0 0 5 6 】

＜感熱記録材料の作成＞

支持体上に中間層（断熱層）形成液を乾燥重量 2 . 5 g / m ² になるように塗布乾燥し中間層（断熱層）を設けた。又中間層（断熱層）上に実施例－ 1 と同様にして感熱発色層、保護層を設け、カレンダーにて表面を平滑にし、4 0 °C 環境下 2 4 H キュア期間を設けた感熱記録材料を作成した。

【 0 0 5 7 】

比較例－ 1

実施例－ 1 の保護層塗工液に用いた、ジルコニウムアンモニウムラクテート（松本製薬社工業製 Z－ 1 1 8 5）（架橋剤）水溶液（固形分； 1 0 % に調整） 2 0 部を酸塩化ジルコニウム塩（第一希元素化学社製ジルコゾール Z C－ 2）（固形分； 1 0 % に調整） 2 0 部に変更した以外は実施例－ 1 と同様にして感熱記録材料を得た。

【 0 0 5 8 】

比較例－ 2

実施例－ 1 の保護層塗工液に用いた、ジルコニウムアンモニウムラクテート（松本製薬社工業製 Z－ 1 1 8 5）（架橋剤）水溶液（固形分； 1 0 % に調整） 2

0 部を硫酸ジルコニウム塩（第一希元素化学社製ジルコゾール Z S）（固形分；1 0 %に調整）2 0 部に変更した以外は実施例－1 と同様にして感熱記録材料を得た。

【 0 0 5 9 】

比較例－3

実施例－1 の保護層塗工液に用いた、ジルコニウムアンモニウムラクテート（松本製薬社工業製 Z－1 1 8 5）（架橋剤）水溶液（固形分；1 0 %に調整）2 0 部を硝酸ジルコニウム塩（第一希元素化学社製ジルコゾール Z N）（固形分；1 0 %に調整）2 0 部に変更した以外は実施例－1 と同様にして感熱記録材料を得た。

【 0 0 6 0 】

比較例－4

実施例－1 の保護層塗工液に用いた、ジルコニウムアンモニウムラクテート（松本製薬社工業製 Z－1 1 8 5）（架橋剤）水溶液（固形分；1 0 %に調整）2 0 部を酢酸ジルコニウム塩（第一希元素化学社製 Z A）（固形分；1 0 %に調整）2 0 部に変更した以外は実施例－1 と同様にして感熱記録材料を得た。

【 0 0 6 1 】

比較例－5

実施例－1 の保護層塗工液に用いた、ジルコニウムアンモニウムラクテート（松本製薬社工業製 Z－1 1 8 5）（架橋剤）水溶液（固形分；1 0 %に調整）2 0 部を炭酸ジルコニウム塩（第一希元素化学社製炭酸ジルコニル）（固形分；1 0 %分散体に調整）2 0 部に変更した以外は実施例－1 と同様にして感熱記録材料を得た。

【 0 0 6 2 】

比較例－6

実施例－1 の保護層塗工液に用いた、ジルコニウムアンモニウムラクテート（松本製薬社工業製 Z－1 1 8 5）（架橋剤）水溶液（固形分；1 0 %に調整）2 0 部を炭酸ジルコニウムアンモニウム塩（第一希元素化学社製 A C－7）（固形分；1 0 %に調整）2 0 部に変更した以外は実施例－1 と同様にして感熱記録材

料を得た。

【 0 0 6 3 】

比較例－ 7

実施例－ 1 の保護層塗工液に用いた、ジルコニウムアンモニウムラクテート（松本製薬社工業製 Z－ 1 1 8 5）（架橋剤）水溶液（固形分； 1 0 %に調整） 2 0 部をステアリン酸ジルコニウム塩（第一希元素化学社製）（固形分； 1 0 %分散体に調整） 2 0 部に変更した以外は実施例－ 1 と同様にして感熱記録材料を得た。

【 0 0 6 4 】

比較例－ 8

実施例－ 1 の保護層塗工液に用いた、ジルコニウムアンモニウムラクテート（松本製薬社工業製 Z－ 1 1 8 5）（架橋剤）水溶液（固形分； 1 0 %に調整） 2 0 部をオクチル酸ジルコニウム塩（第一希元素化学社製）（固形分； 1 0 %分散体に調整） 2 0 部に変更した以外は実施例－ 1 と同様にして感熱記録材料を得た。

【 0 0 6 5 】

比較例－ 9

実施例－ 1 の保護層塗工液に用いた、ジルコニウムアンモニウムラクテート（松本製薬社工業製 Z－ 1 1 8 5）（架橋剤）水溶液（固形分； 1 0 %に調整） 2 0 部を珪酸酸ジルコニウム塩（第一希元素化学社製）（固形分； 1 0 %分散体に調整） 2 0 部に変更した以外は実施例－ 1 と同様にして感熱記録材料を得た。

【 0 0 6 6 】

比較例－ 1 0

実施例－ 1 の保護層塗工液に用いた、ジルコニウムアンモニウムラクテート（松本製薬社工業製 Z－ 1 1 8 5）（架橋剤）水溶液（固形分； 1 0 %に調整） 2 0 部をチタンラクテート（松本製薬工業製 T C－ 3 1 0）（固形分； 1 0 %分散体に調整） 2 0 部に変更した以外は実施例－ 1 と同様にして感熱記録材料を得た。

【 0 0 6 7 】

比較例－１１

実施例－１の保護層塗工液に用いた、シラノール基を含むポリビニルアルコール１０％水溶液（クラレ社製Ｒ１１３０）の代わりに完全ケン化ＰＶＡ（クラレ社製ＰＶＡ１１７）を使用した以外は実施例－１と同様にして感熱記録材料を得た。

【００６８】

比較例－１２

実施例－１の保護層塗工液に用いた、シラノール基を含むポリビニルアルコール１０％水溶液（クラレ社製Ｒ１１３０）の代わりにカルボキシ変成ＰＶＡ（クラレ社製ＫＬ３１８）を使用した以外は実施例－１と同様にして感熱記録材料を得た。

【００６９】

実施例及び比較例の構成を表１－１及び表１－２に示す。

また、以下のように評価した結果を表－２に示す。

【００７０】

<評価方法>

（耐水性）

水にサンプルを常温にて浸水後、取り出し、指にて表面又は裏面（バック層を設けたもののみ評価を実施した）を１０回擦り状態を観察する。

◎：全く剥離がない。

○：剥離はないが表面がややべとつき感がある（実用上問題なし）。

△：やや剥離する。

×：保護層又はバック層が溶解している。

【００７１】

（耐温湿度）

４０℃９０％環境下に２４Ｈ放置後マクベス社製反射濃度測定装置のブルーフィルター（黄色濃度を測定するフィルター）にて非印字部の濃度を測定する。

【００７２】

（耐フレキシアルアルコールインク性試験）

サンプル表面又は裏面に S I C P A 社製 F L E X O A L C O H L I N K
7 5 1 0 0 を 0 . 1 W B にて塗布し、D R Y E R にて乾燥後、表面の地肌発色
濃度をマクベス社製反射濃度測定装置にて測定する。

但し、各面単独での効果を確認する為、表面及び裏面へのインク塗布は別々に
実施した。

【 0 0 7 3 】

【表 1】

表 1-1

| | 保護層 | | | 感熱発色層 | 中間層 | バック層 | |
|--------|------------------------|--------------------------|-------|------------------------|--------------------------|------------------------|--------------------------|
| | 樹脂 | 架橋剤 | 添加量 | 樹脂 | | 樹脂 | 架橋剤 |
| 実施例-1 | シノール変成 PVA | ジメニウム アンモニウム ラクトート | 0.1 | 加糖キル基含 有 PVA | なし | なし | なし |
| 実施例-2 | シノール変成 エチン変成 PVA | ジメニウム アンモニウム ラクトート | 0.1 | 加糖キル基含 有 PVA | なし | なし | なし |
| 実施例-3 | シノール変成 PVA | ジメニウム アンモニウム ラクトート | 0.60 | 加糖キル基含 有 PVA | なし | なし | なし |
| 実施例-4 | シノール変成 PVA | ジメニウム アンモニウム ラクトート | 0.50 | 加糖キル基含 有 PVA | なし | なし | なし |
| 実施例-5 | シノール変成 PVA | ジメニウム アンモニウム ラクトート | 0.01 | 加糖キル基含 有 PVA | なし | なし | なし |
| 実施例-6 | シノール変成 PVA | ジメニウム アンモニウム ラクトート | 0.005 | 加糖キル基含 有 PVA | なし | なし | なし |
| 実施例-7 | シノール変成 PVA | ジメニウム アンモニウム ラクトート | 0.1 | シノール変成 PVA | なし | なし | なし |
| 実施例-8 | シノール変成 PVA | ジメニウム アンモニウム ラクトート | 0.1 | シノール変成 エチン変成 PVA | なし | なし | なし |
| 実施例-9 | シノール変成 PVA | ジメニウム アンモニウム ラクトート | 0.1 | 加糖キル基含 有 PVA | なし | シノール変成 PVA | ジメニウム アンモニウム ラクトート |
| 実施例-10 | シノール変成 PVA | ジメニウム アンモニウム ラクトート | 0.1 | 加糖キル基含 有 PVA | なし | シノール変成 エチン変成 PVA | ジメニウム アンモニウム ラクトート |
| 実施例-11 | シノール変成 PVA | ジメニウム アンモニウム ラクトート | 0.1 | 加糖キル基含 有 PVA | 特定モノマ ー中空粒子 含有アンガ- | なし | なし |

【0074】

【表 2】

表 1-2

| | 保護層 | | | 感熱発色層 | 中間層 | バック層 | |
|--------|---------------|-------------------------|-----|-----------------|-----|------|-----|
| | 樹脂 | 架橋剤 | 添加量 | 樹脂 | | 樹脂 | 架橋剤 |
| 比較例-1 | シノール変成 PVA | 酸塩化ジル コニウム | 0.1 | 加糖キル基含 有 PVA | なし | なし | なし |
| 比較例-2 | シノール変成 PVA | 硫酸ジルコ ニウム | 0.1 | 加糖キル基含 有 PVA | なし | なし | なし |
| 比較例-3 | シノール変成 PVA | 硝酸ジルコ ニウム | 0.1 | 加糖キル基含 有 PVA | なし | なし | なし |
| 比較例-4 | シノール変成 PVA | 酢酸ジルコ ニウム | 0.1 | 加糖キル基含 有 PVA | なし | なし | なし |
| 比較例-5 | シノール変成 PVA | 炭酸ジルコ ニウム | 0.1 | 加糖キル基含 有 PVA | なし | なし | なし |
| 比較例-6 | シノール変成 PVA | 炭酸ジルコ ニウムアンモニウム | 0.1 | 加糖キル基含 有 PVA | なし | なし | なし |
| 比較例-7 | シノール変成 PVA | ステアリン酸ジ ルコニウム | 0.1 | 加糖キル基含 有 PVA | なし | なし | なし |
| 比較例-8 | シノール変成 PVA | オクチル酸ジ ルコニウム | 0.1 | 加糖キル基含 有 PVA | なし | なし | なし |
| 比較例-9 | シノール変成 PVA | 珪酸ジルコ ニウム | 0.1 | 加糖キル基含 有 PVA | なし | なし | なし |
| 比較例-10 | シノール変成 PVA | チタンラクト | 0.1 | 加糖キル基含 有 PVA | なし | なし | なし |
| 比較例-11 | 完全ケン化 PVA | ジルコニウム アンモニウム ラクト | 0.1 | 加糖キル基含 有 PVA | なし | なし | なし |
| 比較例-12 | 加糖キル変成 PVA | ジルコニウム アンモニウム ラクト | 0.1 | 加糖キル基含 有 PVA | なし | なし | なし |

【表 3】

表 - 2

| | 保護層 | | | バック層 | | 感度 |
|----------|--------------------|-----|----------|--------------------|-----|------|
| | 耐フレキシ ソインク 性 | 耐水性 | 耐温湿 性 | 耐フレキシ ソインク 性 | 耐水性 | |
| 実施例 - 1 | 0.10 | ○ | 0.05 | 0.16 | — | 1.00 |
| 実施例 - 2 | 0.10 | ◎ | 0.05 | 0.16 | — | 1.00 |
| 実施例 - 3 | 0.16 | ○ | 0.05 | 0.16 | — | 1.00 |
| 実施例 - 4 | 0.12 | ○ | 0.05 | 0.16 | — | 1.00 |
| 実施例 - 5 | 0.12 | ○ | 0.05 | 0.16 | — | 1.00 |
| 実施例 - 6 | 0.18 | ○ | 0.05 | 0.17 | — | 1.00 |
| 実施例 - 7 | 0.08 | ◎ | 0.05 | 0.16 | — | 1.00 |
| 実施例 - 8 | 0.08 | ◎ | 0.05 | 0.16 | — | 1.00 |
| 実施例 - 9 | 0.10 | ○ | 0.05 | 0.10 | ○ | 1.00 |
| 実施例 - 10 | 0.10 | ○ | 0.05 | 0.07 | ◎ | 1.00 |
| 実施例 - 11 | 0.10 | ○ | 0.05 | 0.07 | — | 1.10 |
| 比較例 - 1 | 0.23 | × | 0.05 | 0.16 | — | 1.00 |
| 比較例 - 2 | 0.24 | × | 0.05 | 0.16 | — | 1.00 |
| 比較例 - 3 | 0.24 | △ | 0.05 | 0.16 | — | 1.00 |
| 比較例 - 4 | 0.23 | × | 0.05 | 0.16 | — | 1.00 |
| 比較例 - 5 | 0.24 | ○ | 0.05 | 0.17 | — | 1.00 |
| 比較例 - 6 | 0.23 | × | 0.05 | 0.16 | — | 1.00 |
| 比較例 - 7 | 0.23 | × | 0.05 | 0.16 | — | 1.00 |
| 比較例 - 8 | 0.24 | × | 0.05 | 0.17 | — | 1.00 |
| 比較例 - 9 | 0.24 | ○ | 0.16 | 0.16 | — | 1.00 |
| 比較例 - 10 | 0.24 | × | 0.05 | 0.17 | — | 1.00 |
| 比較例 - 11 | 0.23 | × | 0.05 | 0.16 | — | 1.00 |
| 比較例 - 12 | 0.23 | × | 0.05 | 0.17 | — | 1.00 |

(—は未評価)

【 0 0 7 5 】

【発明の効果】

表 - 2 の結果から本発明の感熱記録材料は、特に耐フレキシアルコールインク性にすぐれ、かつ耐水性、耐温湿性にも優れる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 耐フレキシアルコールインク性に優れ、耐水性、高温下においても黄変のない感熱記録材料を提供すること。

【解決手段】 支持体上にロイコ染料及び該ロイコ染料を加熱時発色せしめる顕色剤を主成分とする感熱発色層及び感熱発色層上に結着樹脂と架橋剤およびフィラーを含有する保護層を有する感熱記録材料において、保護層の結着樹脂がシラノール基を有するPVAであり、かつ架橋剤が乳酸ジルコニウム化合物である事を特徴とする感熱記録材料。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000006747]

1. 変更年月日

2002年 5月17日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都大田区中馬込1丁目3番6号

氏 名

株式会社リコー